

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-202406

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl. G02B 1/11  
B32B 9/00  
B32B 27/00  
B32B 27/20  
C09D 5/00  
C09D183/02  
C09D183/04  
C09J 7/02

(21)Application number : 2002-072951

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 15.03.2002

(72)Inventor : YAMAKI TAKEYUKI  
TAKAHAMA KOICHI  
TATEBAYASHI TORU

(30)Priority

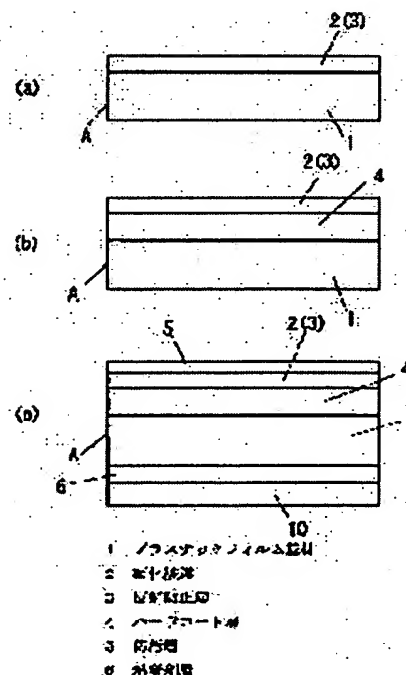
Priority number : 2001327878 Priority date : 25.10.2001 Priority country : JP

## (54) ANTIREFLECTION FILM AND DISPLAY DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an antireflection film having high antireflection performance with a monolayer antireflection layer.

**SOLUTION:** The antireflection film has on the surface of a plastic film substrate 1 a cured coating layer 2 of a coating material composition consisting essentially of a silicone resin comprising a partial hydrolyzate and/or a hydrolyzate of a hydrolyzable organosilane and fine hollow silica particles of 5 nm to 2  $\mu$ m average particle diameter with a hollow formed in an outer shell. The cured coating layer 2 comprising the silicone resin and the fine hollow silica particles has a low refractive index and the antireflection film has high antireflection performance with an antireflection layer 3 formed from the monolayer cured coating layer 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-202406

(P2003-202406A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 9/00	Z 2 K 0 0 9
B 3 2 B 9/00		27/00	1 0 1 4 F 1 0 0
27/00	1 0 1	27/20	Z 4 J 0 0 4
27/20		C 0 9 D 5/00	Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		183/02	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-72951(P2002-72951)  
(22) 出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-327878(P2001-327878)  
(32) 優先日 平成13年10月25日(2001.10.25)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005832  
松下電工株式会社  
大阪府門真市大字門真1048番地  
(72) 発明者 山木 健之  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内  
(72) 発明者 ▲高▼濱 幸一  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内  
(74) 代理人 100087767  
弁理士 西川 恵清 (外1名)

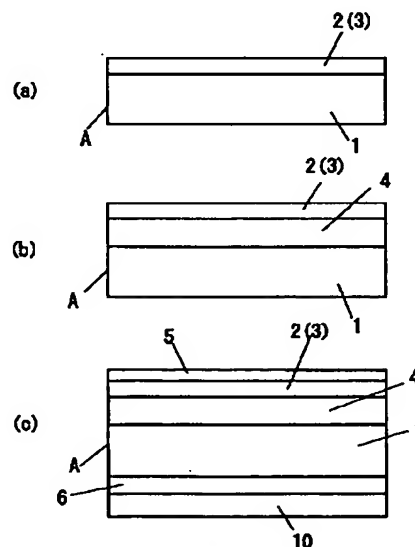
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム及びディスプレイ装置

(57) 【要約】

【課題】 単層の反射防止層で高い反射防止性能を有する反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 プラスチックフィルム基材1の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び/又は加水分解物からなるシリコンレジンと、平均粒子径が5nm～2μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層2を備える。このシリコンレジンと中空シリカ微粒子かなる硬化被膜層2は低い屈折率を有するものであり、単層の硬化被膜層2から形成される反射防止層3で高い反射防止性能を有する反射防止フィルムを得ることができる。



- 1 プラスチックフィルム基材
- 2 硬化被膜
- 3 反射防止層
- 4 ハードコート層
- 5 防汚層
- 6 粘着剤層

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラスチックフィルム基材の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコンレジンと、平均粒子径が 5 nm～2 μm で且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層を備えて成ることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 プラスチックフィルム基材の表面と上記コーティング材組成物の硬化被膜層との間に、プラスチックフィルム基材より硬度の高いハードコート層を備えて成ることを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】 上記コーティング材組成物の硬化被膜層の表面に、撥水・撥油性を有する防汚層を備えて成ることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】 プラスチックフィルム基材の上記コーティング材組成物の硬化被膜層を設けた面と反対側の表面に、粘着剤層を備えて成ることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】 上記コーティング材組成物の硬化被膜層の層厚みが、0.05～0.2 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンが、SiX<sub>4</sub> (X は加水分解置換基) で表される 4 官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなる 4 官能シリコンレジンであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 7】 SiX<sub>4</sub> で表される 4 官能加水分解性オルガノシランが、X=OCH<sub>3</sub> のテトラメトキシシランであることを特徴とする請求項 6 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンとして、これを石英ガラス基材の表面に膜厚 100 nm となるように塗装し 100℃ で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が 10° 以下となるものを用いて成ることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンとして、重量平均分子量が 200～2000 の範囲であるものを用いて成ることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】 上記コーティング材組成物のシリコンレジンとして、SiX<sub>4</sub> (X=OR、R は 1 価の炭化水素基) で表される 4 官能オルガノアルコキシシランをモル比 [H<sub>2</sub>O] / [OR] が 1.0 以上となる水存在下で、かつ酸又はアルカリ触媒存在下で加水分解反応し

て得られた部分加水分解物及び／又は加水分解物を用いて成ることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 11】 画像表示ディスプレイの表示面の表面に、上記請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするディスプレイ装置。

【請求項 12】 画像表示ディスプレイの前面側に配置された前面板の少なくとも片側の表面に、上記請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするディスプレイ装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、反射防止フィルム及びこの反射防止フィルムを貼ったディスプレイ装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ディスプレイの画像表示面に反射防止能を付与するにあたって、従来はディスプレイに反射防止膜を直接コーティングして設けるようにしていた。しかしディスプレイの平面化などに伴って、プラスチックフィルムの表面に反射防止層を設けて形成した反射防止フィルムを用い、ディスプレイのデバイス表面や保護用の前面板にこの反射防止フィルムを貼る方式が一般的になっている。

【0003】 そしてこの反射防止フィルムにあつて、反射防止層は高い反射防止能を得るために高屈折材料と低屈折材料の複数層から形成されているのが一般的である。しかし、このように反射防止層を複数層に形成する場合、反射防止層を形成する工程が多く必要になって、製造コスト等の面で問題があり、また複数層構成の反射防止膜は、ボトム反射率を低く抑えることができるものの、視感領域での反射率が高くなり、この点で反射防止能に問題を有する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、反射防止層を単層で形成するためには低屈折材料で反射防止層を作製する必要があるが、代表的な低屈折率材料であるフッ素樹脂は、機械的強度が弱いために、ディスプレイの表面等に形成した場合に傷が発生し易く、実用的ではなかった。

【0005】 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、単層の反射防止層で高い反射防止性能を有する反射防止フィルム及びディスプレイ装置を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項 1 に係る反射防止フィルムは、プラスチックフィルム基材の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコンレジンと、平均粒子

径が 5 nm ~ 2 μm で且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0007】また請求項 2 の発明は、請求項 1 において、プラスチックフィルム基材の表面と上記コーティング材組成物の硬化被膜層との間に、プラスチックフィルム基材より硬度の高いハードコート層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0008】また請求項 3 の発明は、請求項 1 又は 2 において、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の表面に、撥水・撥油性を有する防汚層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0009】また請求項 4 の発明は、請求項 1 乃至 3 のいずれかにおいて、プラスチックフィルム基材の上記コーティング材組成物の硬化被膜層を設けた面と反対側の表面に、粘着剤層を備えて成ることを特徴とするものである。

【0010】また請求項 5 の発明は、請求項 1 乃至 4 のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の層厚みが、0.05 ~ 0.2 μm であることを特徴とするものである。

【0011】また請求項 6 の発明は、請求項 1 乃至 5 のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンが、SiX<sub>4</sub> (X は加水分解置換基) で表される 4 官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなる 4 官能シリコーンレジンであることを特徴とするものである。

【0012】また請求項 7 の発明は、請求項 6 において、SiX<sub>4</sub> で表される 4 官能加水分解性オルガノシランが、X = OCH<sub>3</sub> のテトラメトキシシランであることを特徴とするものである。

【0013】また請求項 8 の発明は、請求項 1 乃至 7 のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、これを石英ガラス基材の表面に膜厚 100 nm となるように塗装し 100℃ で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が 10° 以下となるものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0014】また請求項 9 の発明は、請求項 1 乃至 8 のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、重量平均分子量が 200 ~ 2000 の範囲であるものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0015】また請求項 10 の発明は、請求項 1 乃至 9 のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、SiX<sub>4</sub> (X = OR, R は 1 価の炭化水素基) で表される 4 官能オルガノアルコキシシランをモル比 [H<sub>2</sub>O] / [OR] が 1.0 以上となる水存在下で、かつ酸又はアルカリ触媒存在下で加水分解反応して得られた部分加水分解物及び／又は加水分解物を

用いて成ることを特徴とするものである。

【0016】本発明の請求項 11 に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの表示面の表面に、上記請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするものである。

【0017】また本発明の請求項 12 に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの前面側に配置された前面板の少なくとも片側の表面に、上記請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の反射防止フィルムが貼り付けられていることを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0019】反射防止フィルムの基材となるプラスチックフィルム基材としては、高い透光性を有するものであれば特に制限されないが、例えばポリカーボネート、アクリル樹脂、PET (ポリエチレンテレフタレート)、TAC (トリアセチルセルロース) などの熱可塑性樹脂のフィルム (シートも含む) を挙げることができる。プラスチックフィルム基材の厚みは特に制限されるものではないが、70 ~ 200 μm 程度が一般的である。

【0020】そしてこのプラスチックフィルム基材の表面に反射防止層を設けることによって、反射防止フィルムを形成することができるものであり、本発明は、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコーンレジンと、平均粒子径が 5 nm ~ 2 μm で且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層によって、反射防止層を形成するようにしたものである。以下、このコーティング材組成物について詳細に説明する。

【0021】コーティング材組成物に含有される中空シリカ微粒子としては、平均粒子径が 5 nm ~ 2 μm であり、かつ、外殻の内部に空洞が形成されたものを用いる。このようなものであれば、特に限定されるものではないが、具体的には、以下のようなものを用いることができる。例えば、シリカ系無機酸化物からなる外殻 (シェル) の内部に空洞を有した中空シリカ微粒子を用いることができる。シリカ系無機酸化物とは、(A) シリカ単一層、(B) シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物の単一層、及び (C) 上記 (A) 層と (B) 層との二重層を包含するものをいう。外殻は細孔を有する多孔質なものであってもよいし、細孔が後述する操作により閉塞されて空洞を密封したものであってもよい。外殻は、内側の第 1 シリカ被覆層及び外側の第 2 シリカ被覆層からなる複数のシリカ系被覆層であることが好ましい。外側に第 2 シリカ被覆層を設けることにより、外殻の微細孔を閉塞させて外殻を緻密化したり、さらには、外殻で内部の空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができるものである。

【0022】第1シリカ被覆層の厚みは1~50nm、特に5~20nmの範囲とすることが好ましい。第1シリカ被覆層の厚みが1nm未満であると、後述する球状核粒子の構成成分の一部を除去する際に粒子形状を保持することが困難となり、中空シリカ微粒子を得ることができないおそれがあり、また第2シリカ被覆層を形成する際に、有機珪素化合物の部分加水分解物等が上記核粒子の細孔に入り、核粒子構成成分の除去が困難となるおそれがある。逆に、第1シリカ被覆層の厚みが50nmを超えると、次工程における核粒子を構成する成分の除去が困難となるおそれがあり、また中空シリカ微粒子中の空洞の割合が減少して屈折率の低下が不十分となるおそれがある。さらに、外殻の厚みは、後述する平均粒子径の $1/50 \sim 1/5$ の範囲にあることが好ましい。これは、核粒子の構成成分の一部を除去する際、平均粒子径に比べて外殻の厚みが薄過ぎる中空シリカ微粒子に対して酸による溶解除去を行うと、その反復操作により第1シリカ被覆層の細孔が大きくなり過ぎたり、破壊されて核粒子の球状を保持することができなくなるからである。第2シリカ被覆層の厚みは、第1シリカ被覆層との合計厚みが上記1~50nmの範囲となるようにすればよく、特に外殻を緻密化する上では、20~49nmの範囲が好適である。

【0023】空洞には中空シリカ微粒子を調製するとき使用した溶媒及び／又は乾燥時に浸入する気体が存在している。また、空洞には後述する空洞を形成するための前駆体物質が残存していてもよい。前駆体物質は、外殻に付着してわずかに残存していることもあるし、空洞内の大部分を占めることもある。ここで、前駆体物質とは、第1シリカ被覆層を形成するための核粒子からその構成成分の一部を除去した後に残存する多孔質物質である。核粒子には、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる多孔質の複合酸化物粒子を用いる。無機酸化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $ZnO_2$ 、 $WO_3$ 等の1種又は2種以上を挙げることができる。2種以上の無機酸化物として、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $TiO_2-ZrO_2$ 等を例示することができる。なお、この多孔質物質の細孔内にも上記溶媒あるいは気体が存在している。このときの構成成分の除去量が多くなると空洞の容積が増大し、屈折率の低い中空シリカ微粒子が得られ、この中空シリカ微粒子を配合して得られる透明被膜は低屈折率で反射防止性能に優れる。

【0024】上述したように中空シリカ微粒子の平均粒子径は5nm~2 $\mu$ mの範囲にある。5nmよりも平均粒子径が小さいと、中空によって低屈折率になる効果が小さく、逆に2 $\mu$ mよりも平均粒子径が大きいと、透明性が極端に悪くなり、拡散反射 (Anti-Glare) による寄与が大きくなってしまふ。中空シリカ微粒子の平均粒子径のより好ましい範囲は5~100nmである。尚、上

記平均粒子径は動的光散乱法によって求めることができる。

【0025】そして、以下の(a)~(c)の工程を経ることによって、中空シリカ微粒子の分散液を調製することができる。

【0026】(a)核粒子分散液の調製

珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩、アンモニウム珪酸塩及び有機塩基の珪酸塩から選ばれる1種又は2種以上の珪酸塩が好ましく用いられる。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠ナトリウム(水ガラス)や珪酸カリウムが、有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩又は有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物等を添加したアルカリ性溶液も含まれる。酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で処理すること等によって、アルカリを除去して得られる珪酸液を用いることができ、特にpH2~4、 $SiO_2$ 濃度が7重量%以下の酸性珪酸液が好ましい。無機酸化物の原料として、アルカリ可溶の無機化合物を用いることが好ましく、上述した金属又は非金属のオキソ酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸钠ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、磷酸ナトリウム等が適当である。

【0027】核粒子分散液を調製するためには、予め、上記無機化合物のアルカリ水溶液を個別に調製するか又は混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とするシリカとシリカ以外の無機酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加する。アルカリ水溶液中に添加するシリカ原料と無機化合物の添加割合は、シリカ成分を $SiO_2$ で表し、シリカ以外の無機化合物をMOXで表したときのモル比 $MOX/SiO_2$ が0.3~1.0、特に0.35~0.85の範囲となるようにすることが好ましい。 $MOX/SiO_2$ が0.3未満では、上述した空洞容積が十分大きくならず、他方、 $MOX/SiO_2$ が1.0を超えると、球状の核粒子を得ることが困難となり、この結果、得られる中空シリカ微粒子中の空洞容積の割合が低下する。モル比 $MOX/SiO_2$ が0.3~1.0の範囲にあれば、核粒子の構造は主として、珪素と珪素以外の元素が酸素を介して交互に結合した構造となる。すなわち、珪素原子の4つの結合手に酸素原子が結合し、この酸素原子にはシリカ以外の元素Mが結合した構造が多く生成し、後述の工程(c)でシリカ以外の元素Mを除去する際、元素Mに随伴させて珪素原子も珪酸モノマーやオリゴマ

一として除去することができるようになる。

【0028】また、核粒子分散液を調製する際に種粒子の分散液を出発原料とすることも可能である。この場合には、種粒子として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{CeO}_2$ 等の無機酸化物又はこれらの複合酸化物、例えば、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。このような種粒子の分散液は、従来公知の方法によって調製することができる。例えば、上記無機酸化物に対応する金属塩、金属塩の混合物あるいは金属アルコキシド等に酸又はアルカリを添加して加水分解し、必要に応じて熟成することによって得ることができる。このpH10以上に調整した種粒子分散液中に上記化合物の水溶液を、上述したアルカリ水溶液中に添加する方法と同様にして、攪拌しながら添加する。この場合も、分散液のpH制御は特に行わなくてもよい。このように、種粒子を種として核粒子を成長させると、成長粒子の平均粒子径のコントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。種粒子分散液中に添加するシリカ原料及び無機酸化物の添加割合は、上述したアルカリ水溶液に添加する場合と同じ範囲とする。上述したシリカ原料及び無機酸化物原料はアルカリ側で高い溶解度をもっている。しかしながら、この溶解度の高いpH領域で両者を混合すると、珪酸イオン及びアルミン酸イオンなどのオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出してコロイド粒子に成長したり、あるいは、種粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、コロイド粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも必要ではない。

【0029】上記核粒子分散液の調製に際し、シリカ原料として、 $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ （この式中、Rは炭素数1～10の非置換又は置換炭化水素基、Xは炭素数1～4のアルコキシド基、シラノール基、ハロゲン又は水素、nは0～3の整数）で示される有機珪素化合物の加水分解物をアルカリ水溶液中に添加してもよい。この有機珪素化合物としては、具体的に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、β-（3, 4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシ

シラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジェチルシラン等を挙げることができる。上記有機珪素化合物でnが1～3の化合物は親水性に乏しいので、予め加水分解しておくことにより、反応系に均一に混合できるようにすることが好ましい。加水分解には、これら有機珪素化合物の加水分解法として周知の方法を採用することができる。加水分解触媒として、アルカリ金属の水酸化物や、アンモニア水、アミン等の塩基性のものを用いた場合、加水分解後これらの塩基性触媒を除去して、酸性溶液にして用いることもできる。また、有機酸や無機酸などの酸性触媒を用いて加水分解物を調製した場合、加水分解後、イオン交換等によって酸性触媒を除去することが好ましい。なお、得られた有機珪素化合物の加水分解物は、水溶液の形態で使用する事が望ましい。ここで水溶液とは加水分解物がゲルとして白濁した状態ではなく透明性を有している状態を意味する。

【0030】（b）第1シリカ被覆層の形成

添加するシリカ原料としては、シリカのアルカリ金属塩（水ガラス）を脱アルカリして得られる珪酸液が特に好ましい。核粒子の分散媒が水単独、又は有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、珪酸液による被覆処理も可能である。珪酸液を用いる場合には、分散液中に珪酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えて珪酸液を核粒子表面に沈着させる。さらに、シリカ原料として、加水分解性の有機珪素化合物も使用することができる。加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{(4-n)}$ （この式中、R及びR'はアルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n=0、1、2又は3）で表されるアルコキシシランを用いることができ、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましい。

【0031】添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての

少量のアルカリ又は酸を添加した溶液を、上記核粒子分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成した珪酸重合物をこの核粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。なお、アルコキシシランと上記珪酸液を併用して被覆処理を行うことも可能である。また、必要に応じてシリカ源以外の無機化合物を併用して被覆処理することもでき、上述した核粒子の調製に用いたアルカリ可溶の無機化合物を用いることができる。なお、シリカ原料と必要に応じて添加する無機化合物の添加量は、上述した厚みの被覆層を形成するに十分な量とする。第1シリカ被覆層は多数の細孔を有する多孔質なものとする必要がある。

#### 【0032】(c) 空洞の形成

上記第1被覆層により被覆した核粒子から、この核粒子を構成する元素の一部又は全部を除去することにより、外殻としての第1被覆層の内部に空洞を有する中空シリカ微粒子を調製することができる。核粒子を構成する元素の一部又は全部を除去するには、この核粒子分散液に鉱酸や有機酸を添加することによって溶解除去したり、あるいは陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する方法を例示することができる。このときの核粒子分散液中の核粒子の濃度は処理温度によっても異なるが、酸化物に換算して0.1～50重量%、特に0.5～25重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%未満では第1シリカ被覆層におけるシリカの溶解が起きる可能性があると同時に、低濃度のために処理効率が悪い。また、核粒子の濃度が50重量%を超えると、核粒子を構成する元素の所望量を少ない回数で除去しにくくなる。これは、シリカ以外の元素は酸の添加により溶解しただけ除去できるのに対して、シリカの溶解度が低いために、シリカモノマー等が生じて直ちに粒子内に析出し、この結果、シリカが他の元素に随伴して除去される量が低減し、空洞が効率的に生成しないからである。

【0033】上記元素の除去は、得られるシリカ系微粒子の $\text{MOX}/\text{SiO}_2$ が、0.0001～0.2、特に0.0001～0.1となるまで行うことが好ましい。元素を除去した分散液は、限外濾過等の公知の洗浄方法により洗浄することができる。この場合、予め分散液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオン等の一部を除去した後に限外濾過すれば、分散安定性の高い中空シリカ微粒子が分散したゾルが得られる。なお、必要に応じて有機溶媒で置換することによって有機溶媒分散ゾルを得ることができる。このようにして得られた分散ゾル中に分散した中空シリカ微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層により構成され、内部の空洞には溶媒及び／又は気体が含有されたものと

る。また、核粒子を完全に除去しない場合には多孔質の物質が空洞内に残留する。従って、得られる中空シリカ微粒子は低屈折率となり、この中空シリカ微粒子を用いて形成される硬化被膜は低屈折率となり、反射防止性能に優れた硬化被膜が得られる。

【0034】そして、上記中空シリカ微粒子分散液の調製方法の(c)工程に続けて、さらに第2シリカ被覆層の形成工程を付加することにより、外殻が複数の被覆層からなる中空シリカ微粒子分散液を調製することができる。本工程において $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$  (この式中、Rは炭素数1～10の非置換又は置換炭化水素基、Xは炭素数1～4のアルコキシシド基、シラノール基、ハロゲン又は水素、nは0～3の整数)で示される有機珪素化合物としては、(b)工程で示した有機珪素化合物と同じものを用いることができる。上記の式において、n=0の有機珪素化合物を用いる場合はそのまま用いることができるが、n=1～3の有機珪素化合物を用いる場合は上記工程(a)で用いる有機珪素化合物の部分加水分解物と同じものを用いることが好ましい。第2シリカ被覆層を形成することによって、外殻の厚みを調整することができ、外殻の厚みを最終的に1～50nmとすることが可能となる。また、第2シリカ被覆層を形成した後は上述したような除去工程を行わないので、被覆層は微細孔のみを有し、後述する水熱処理あるいは加熱処理工程で被覆層の細孔の減少あるいは消滅による緻密化が容易になる。

【0035】また、第2シリカ被覆層の形成にn=1～3の有機珪素化合物を用いる場合は有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高いシリカ系微粒子分散液を得ることができる。このため、シランカップリング剤等で表面処理して用いることができるが、有機溶媒への分散性、樹脂との親和性等に優れているため、このような処理を特別に必要とすることもない。また、第2シリカ被覆層の形成に含フッ素有機珪素化合物を用いる場合は、F原子を含む被覆層が形成されるために、得られる粒子はより低屈折率となるとともに有機溶媒への分散性がよく、樹脂との親和性の高い中空シリカ微粒子分散液を得ることができる。このような含フッ素有機珪素化合物としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0036】このようにして得られた分散液中に分散した中空シリカ微粒子は、外殻が多孔質な第1シリカ層と第2シリカ層により構成される点を除いて、工程(a)～(c)を経て得られたものと同等の中空シリカ微粒子



が得られる。

【0037】また、上記のようにして得られた中空シリカ微粒子分散液をさらに水熱処理することにより、外殻が緻密化された中空シリカ微粒子分散液を得ることができる。すなわち、第2シリカ被覆層を形成した中空シリカ微粒子分散液に、必要に応じてアルカリ水溶液を添加して好ましくはpH8～13の範囲に調整し、加熱処理する。このときの加熱処理温度は50～350℃の範囲、特に100～300℃の範囲が好ましい。この水熱処理によって、被覆層の細孔を減少あるいは消失させることができ、中空シリカ微粒子の緻密化された外殻の内部空洞には、溶媒及び／又は気体、さらには多孔質の物質が残留することになる。なお、加熱処理に際しては、工程(c)で得た中空シリカ微粒子分散液の濃度を予め希釈して、あるいは濃縮して処理することができる。また、最後に、上記工程(c)と同様にして、水熱処理した分散液の洗浄を行ってもよい。

【0038】また、上述した外殻が複数の被覆層からなる中空シリカ微粒子分散液、又は外殻が緻密化された中空シリカ微粒子分散液のうち外殻により空洞が完全に密封されていないものを、乾燥した後、大気圧下又は減圧下、400～1200℃(シリカの融点の1/3～融点未満の温度)で加熱処理することによって、外殻により空洞を密封した中空シリカ微粒子を得ることができる。加熱処理温度が400℃未満では、被覆層の細孔を完全に閉塞することができず、一方、加熱処理温度が1200℃を超えると中空シリカ微粒子が互いに融着したり、球状を保持できないことがある。このようにして得られた中空シリカ微粒子は、空洞に溶媒が存在しないために通常の溶媒では分散液を得ることは困難である。しかしながら、内部が気体又は気体と多孔質物質のみからなるため、粒子の屈折率は極めて低く、この粒子を用いて得られる硬化被膜は低屈折率であり、この硬化被膜が形成された塗装品は反射防止性能に優れている。さらに、この粒子を積層した膜は優れた断熱効果を有しており、この粒子は断熱材としても有用である。

【0039】次に、コーティング材組成物に含有されるシリコーンレジンとしては、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物を含有するものを用いることができ、このシリコーンレジンがマトリクス材料となる。加水分解性オルガノシランとしては、珪素元素に1個乃至4個の反応性置換基が結合したものをを用いることができるが、なかでも珪素元素に4個の反応性置換基が結合したものの、すなわちSiX<sub>4</sub>(Xは加水分解置換基)で表される4官能加水分解性オルガノシランを用いるのが好ましい。4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物を含有する4官能シリコーンレジン、中空シリカ微粒子の分散安定性に優れており、また3、2官能シリコーンレジンと比較して、マトリクス材料としての屈折率が小さく、さ

らに硬化被膜の架橋密度をより高くして高い機械的強度を得ることができるものである。

【0040】例えば、SiX<sub>4</sub>で表される4官能加水分解性オルガノシランとしては、X=ORである下記化学式(1)に示されるような4官能オルガノアルコキシシランを挙げることができる。

【0041】Si(OR)<sub>4</sub>…(1)

上記化学式(1)中のアルコキシ基「OR」中の「R」は1価の炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、炭素数1～8の1価の炭化水素基が好適であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基等のアルキル基等を例示することができる。アルコキシ基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、n-プロピル基、n-ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。4官能オルガノアルコキシシランとしては、これらのなかでも、Rがメチル基、すなわちX=OCH<sub>3</sub>であるテトラメトキシシランを用いるのが好ましい。テトラメトキシシランの加水分解物からなるシリコーンレジンマトリクス材料として用いることによって、機械的強度に優れた硬化被膜を得ることができるものである。

【0042】そして、4官能シリコーンレジン調製するにあたっては、上記4官能オルガノアルコキシシラン等の4官能加水分解性オルガノシランを加水分解(以下、部分加水分解も含む)することによって行うことができる。ここで、得られる4官能シリコーンレジンの重量平均分子量は特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子に対して、より少ない割合の4官能シリコーンレジンによって硬化被膜の機械的強度を得るためには、重量平均分子量は200～2000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が200より小さいと被膜形成能力に劣るおそれがあり、逆に2000を超えると硬化被膜の機械的強度に劣るおそれがある。

【0043】また通常、4官能加水分解性オルガノシランを加水分解し縮合反応させることによって得られる4官能シリコーンレジン、分子内に未反応基、すなわち加水分解置換基Xを一部残して高分子化されている。このように分子内に未反応基が残留していても、硬化被膜を形成した後に300℃を超える高温で熱処理を行う場合には、未反応基は分解されて屈折率に悪影響を及ぼすことはないが、熱処理が低温(100～300℃)で行われた場合には、未反応基は分解されことなく硬化被膜中に残留し、マトリクス材料としての屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがある。そのため、4官能シリコーンレジンとしては、部分加水分解物よりも完全に反応した加水分解物を用いる方が好ましい。完全に反応した加水分解物は分子末端に-OH基のみを有し



ているので、この加水分解物単独で、すなわち4官能シリコーンレジン単独で硬化被膜を形成した場合、この硬化被膜の表面は大変親水性に優れたものとなり、表面水滴接触角は小さくなる。具体的には4官能シリコーンレジンとしては、これを石英ガラス基材の表面に膜厚100nmとなるように塗装し100℃で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が10°以下（実質上の下限は、0°）となるものを用いるのが好ましい。つまり、このような4官能シリコーンレジンマトリクス材料として用いれば、硬化被膜を低温で処理しても未反応基が残留せず、硬化被膜の屈折率が上昇するのを容易に抑制することができるものであり、逆に、上記表面水滴接触角が10°を超える4官能シリコーンレジンを用いれば、硬化被膜を高温で処理しない限り、硬化被膜の屈折率の上昇を抑制するのは困難となるおそれがある。

【0044】また、4官能シリコーンレジン調製の際に、上述した4官能オルガノアルコキシシランを用いる場合には、加水分解するために配合する水の量は、特に限定されるものではないが、未反応のアルコキシド基をより少なくするためには、加水分解置換基（OR）に対する水（H<sub>2</sub>O）のモル当量、すなわちモル比  $[H_2O] / [OR]$  が1.0以上であることが好ましく、より好ましくは1.0以上5.0以下となるように水を配合して加水分解するのがよい。1.0未満では未反応アルコキシド基の量が多くなり、硬化被膜の屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に5.0より多いと縮合反応が極端に進み、コーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。

【0045】さらに、4官能シリコーンレジン加水分解する場合に、その濃度は4官能シリコーンレジンと水との合計量に対してSiO<sub>2</sub>換算で固形分5重量%以上20重量%以下の範囲であることが好ましい。4官能シリコーンレジンが5重量%未満では、上述した好ましい量の水を配合しても未反応アルコキシド基の量が多くなり、硬化被膜の屈折率を高くするといった悪影響を及ぼすおそれがあり、逆に20重量%より濃くなると、上述した好ましい量の水を配合してもコーティング材組成物のゲル化を招くおそれがある。

【0046】また、4官能オルガノアルコキシシラン等の4官能加水分解性オルガノシランを加水分解する際に必要に応じて用いられる触媒としては、特に限定されるものではないが、製造工程に要する時間を短縮する点から、酸性触媒が好ましい。このような酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸や、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸や、酸性コロイダルシリカ、酸化チタニアゾル等の酸性ゾル状フィラー等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を

使用することができる。アルコキシドの加水分解は、必要に応じて、加温して行ってもよく、特に40～100℃の条件下で2～100時間かけて加水分解反応を促進させると、未反応アルコキシド基を限りなく少なくすることができて好ましい。上記の温度範囲や時間範囲を外れて加水分解すると、未反応アルコキシド基が残留するおそれがある。なお、上記酸性触媒の代わりに、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、アミン類の水溶液等のアルカリ性触媒を用いてよいのはいうまでもない。

【0047】また、上記の中空シリカ微粒子とシリコーンレジン必須成分として含有するコーティング材組成物中には、さらに有機ジルコニウムを添加するのが好ましい。このように有機ジルコニウムを含有するコーティング材組成物を基材に塗装すると、硬化被膜が形成される際の縮合反応が促進され、硬化被膜中の架橋密度を高めたり、硬化被膜の耐水性及び耐アルカリ性を向上させたりすることができるからである。

【0048】上記の有機ジルコニウムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、一般式  $ZrO_nR^1_mR^2_p$ （OR<sup>1</sup>）<sub>m</sub>（R<sup>2</sup>）<sub>p</sub>（m, pは0～4の整数、nは0又は1、2、n+m+p=4）表され、この化学式中のアルコキシド基（OR<sup>1</sup>）の官能基（R<sup>1</sup>）が化学式（1）と同様のものを用いることができる。またR<sup>2</sup>としては、例えばC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>であるもの（アセチルアセトネート錯体）やC<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>であるもの（エチルアセトアセトネート錯体）を挙げることができる。またOR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>としては、1つの分子中に複数種のもが存在していてもよい。特に有機ジルコニウムとして、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(OC_8H_{17}O_2)$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(OC_8H_9O_3)$ 及び $Zr(OC_4H_9)_2(OC_8H_{17}O_2)_2$ （C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>）のうち少なくともいずれかを用いると、硬化被膜の機械的強度を一層向上させることができるものである。例えば、中空シリカ微粒子に対してシリコーンレジン割合が少ないコーティング材組成物を用いて硬化被膜を形成すると、この硬化被膜の機械的強度は不足する場合があるが、上記のようなコーティング材組成物であっても、上述した有機ジルコニウムを添加することによって、硬化被膜の機械的強度を向上させることができるものである。また、このコーティング材組成物を基材に塗装した後に、これを比較的低温である100℃で熱処理を行っても、300℃を超える高温で熱処理を行ったときに相当する強度を得ることができるものである。

【0049】また、有機ジルコニウムの添加量は、 $ZrO_2$ 換算でコーティング材組成物中における固形分全量に対して、0.1～10重量%であることが好ましい。添加量が0.1重量%未満では有機ジルコニウムによる効果がみられないおそれがあり、逆に10重量%を超えるとコーティング材組成物がゲル化したり、凝集等が起

こったりするおそれがある。

【0050】また、コーティング材組成物中には、中空シリカ微粒子の他に、外殻の内部が空洞ではないシリカ粒子（以下、単に「シリカ粒子」ともいう）を添加することもできる。それは、このコーティング材組成物によって形成される硬化被膜の機械的強度を向上させることができ、さらには表面平滑性と耐クラック性をも改善することができるからである。

【0051】上記のシリカ粒子の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状の形態でもゾル状の形態でもよい。シリカ粒子をゾル状の形態、すなわちコロイダルシリカとして使用する場合、特に限定されるものではないが、例えば、水分散性コロイダルシリカあるいはアルコール等の親水性の有機溶媒分散性コロイダルを使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20～50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。

【0052】ここで、水分散性コロイダルシリカを使用する場合には、このコロイダルシリカ中に固形分以外として存在する水は、加水分解性オルガノシランの加水分解に使用することができる。従って、この加水分解の際の水の量には、水分散性コロイダルシリカの水を加算する必要がある。水分散性コロイダルシリカは通常、水ガラスから作られるものであり、市販品を容易に入手して使用することができる。

【0053】また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、上記の水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することによって容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも、水分散性コロイダルシリカと同様に、市販品を容易に入手して使用することができる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。さらにこれらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0054】また、上記のシリカ粒子、すなわち外殻の内部が空洞ではないものの添加量は、コーティング材組

成物中における固形分全量に対して、0.1～30重量%であることが好ましい。0.1重量%未満ではこのシリカ粒子の添加による効果がみられないおそれがあり、逆に30重量%を超えると硬化被膜の屈折率を高くする悪影響を及ぼすおそれがある。

【0055】また、本発明に係るコーティング材組成物は、低屈折率を有する硬化被膜を形成することとなるため、この硬化被膜は色を帯びることがある。その場合には、予めコーティング材組成物中に色素化合物を含有させておくと、硬化被膜の色を調節することができる。色素化合物としては、無機・有機の限定は特になく、硬化被膜の屈折率に大きな影響を与えない範囲で所望する色調となるように、市販されているものを適量添加すればよい。さらにコーティング材組成物には、必要に応じてレベリング材や粘度調整剤を添加することもできる。

【0056】そして、本発明に係るコーティング材組成物は、上述したシリコーンレジンマトリクス材料として用い、これに中空シリカ微粒子を添加し、さらに必要に応じてその他の成分を添加することによって得ることができる。このとき、コーティング材組成物において、中空シリカ微粒子とその他の成分との重量割合は、特に限定されるものではないが、中空シリカ微粒子/その他の成分（固形分）＝95/5～50/50の範囲であることが好ましく、より好ましくは95/5～75/25である。中空シリカ微粒子が95より多いと、硬化被膜の機械的強度を得ることが難しくなるおそれがあり、逆に50より少ないと低屈折率を発現させる効果が小さくなるおそれがある。

【0057】なお、上記のようにして得られるコーティング材組成物は、必要に応じて有機溶媒や水で希釈してもよく、またコーティング材組成物を調製するにあたって、予め個々の成分を必要に応じて有機溶媒や水で希釈しておいてもよい。希釈する際の有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。さらにこれらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

【0058】そして、上記のようにして調製したコーティング材組成物をプラスチックフィルム基材1の表面に

10

20

30

40

50

塗布して被膜を形成すると共にこの被膜を乾燥硬化させることによって、表面に低屈折率を有する硬化被膜層2を形成することができ、この低屈折率の硬化被膜層2によって反射防止層3が形成された図1(a)のような反射防止フィルムAを得ることができるものである。この方法によれば、気相法や液相法よりも大面積の硬化被膜層2を容易に得ることができ、処理スピードを高めることもできるものである。なお、コーティング材組成物をプラスチックフィルム基材1の表面に塗布する際に、硬化被膜層2が均一に形成されるように、又は硬化被膜層2とプラスチックフィルム基材との密着性が向上するように、プラスチックフィルム基材1の表面を前洗浄しておくのが好ましい。前洗浄の方法としては、アルカリ洗浄、プラズマ洗浄、UV洗浄、コロナ放電等を挙げることができる。

【0059】また、コーティング材組成物をプラスチックフィルム基材1の表面に塗装するにあたって、その方法は特に限定されるものではないが、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディッピング、ディップコート）、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、テーブルコート、シートコート、枚葉コート、ダイコート、バーコート等の通常の各種塗装方法を選択することができる。

【0060】また、プラスチックフィルム基材1の表面に形成した硬化被膜層2を乾燥させた後に、これに熱処理を行うのが好ましい。この熱処理によって、硬化被膜層2の機械的強度をさらに向上させることができるものである。熱処理の際の温度は、特に限定されるものではないが、100～150℃の比較的低温で1～30分処理することが好ましい。このように低温で熱処理を行っても、高温で熱処理を行うときと同等の機械的強度を得ることができるので、製膜コストを低減することが可能となり、また高温による熱処理の場合のように、プラスチックフィルム基材1の種類が制限されることがなくなるものである。

【0061】プラスチックフィルム基材1の表面に形成する硬化被膜層2の膜厚は、要求される反射防止能力に応じて異なるが、0.05～0.2μmの範囲が好ましい。膜厚がこの範囲から外れると、十分な反射防止特性を得ることができなくなるおそれがある。

【0062】上記のようにして得られた本発明に係る反射防止フィルムAにおいて、硬化被膜層2は加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコーンレジンをマトリクス材料とし、平均粒子径が5nm～2μmの中空シリカ微粒子が充填されているものであって、1.35以下の低い屈折率を有するものであり、プラスチックフィルム基材1は屈折率が一般に1.5以上であるので、単層の硬化被膜層2から形成される反射防止層3によって高い反射防止性能を発揮させることができるものである。

【0063】反射防止フィルムAは使用される部位によって、反射防止層3以外の層を形成することが必要になることがある。例えば液晶ディスプレイなど画像表示ディスプレイの最外層に反射防止フィルムAを張って使用する場合、日々の掃除等の手入れなどによって反射防止フィルムAに傷が付かないように、プラスチックフィルム基材1の表面にプラスチックフィルム基材1より硬度の高いハードコート層4を形成することが望ましい。

【0064】ハードコート層4はプラスチックフィルム基材1の表面に形成されるものであり、図1(b)のように反射防止層3はこのハードコート層4の上に形成されることになる。ハードコート層4としては、硬度が高く透明性の高い材料であれば特に限定されるものではないが、UV硬化や、EB硬化や、熱硬化などの硬化タイプのアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂などで形成することができる。ハードコート層4はプラスチックフィルム基材1との間で多重干渉が発生することを抑制するために、屈折率がプラスチックフィルム基材1の屈折率になるべく近い材料を選定して形成するのが好ましい。ハードコート層4の形成は、プラスチックフィルム基材1の表面に上記の樹脂材料を塗布して硬化させることによって行うことができるものであり、ハードコート層4の膜厚は特に制限されるものではないが、1～20μm程度に設定するの一般的である。

【0065】また、反射防止フィルムAの表面には防汚層5を形成することもできる。防汚層5は反射防止層3の表面側に形成されるものであり、撥水・撥油性を有する材料で形成することができる。この防汚層5を形成する材料としては、特に限定されるものではないが、フルオロシラン化合物を挙げることができる。このフルオロシラン化合物はアルコキシシラノ基を持ったフッ素化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_7(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{OCF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ などを用いることができる。防汚層5の膜厚は、反射防止層3による反射防止性能に悪影響を及ぼさないように、0.03μm以下に設定するのが好ましい。

【0066】また反射防止層3を形成するコーティング材組成物の硬化被膜層2内に光触媒微粒子を含有させることによって、反射防止層3の表面に指紋等が附着してもディスプレイから発光する光や周辺の光によって光触媒効果で分解除去することができ、反射防止層3の表面に防汚性を付与することができるものである。このように光触媒を含有させて反射防止層3に防汚性を付与する場合には、上記の防汚層5は特に必要ではなくなる。また光触媒作用によって反射防止層3の表面は親水化し、帯電防止機能も発揮することになるので、後述する帯電防止層も特に必要としないものである。

【0067】光触媒微粒子としては、酸化チタンや酸化亜鉛等を用いることができ、可視光応答型光触媒である

ことが好ましい。可視光応答型光触媒としては、酸化チタン微粒子のTi-O結合の一部をTi-Nに置換した窒素置換酸化チタン、格子内に酸素欠陥を有する酸化チタン、クロム金属をドーパした酸化チタンなどを挙げることができる。光触媒は一般に高屈折材料であって、含有量が多すぎると反射防止性能に悪影響を及ぼすおそれがあるので、硬化被膜層2の固形分に対して1~20重量%になるようにコーティング材組成物に光触媒を添加し、硬化被膜層2を形成するようにするのがよい。尚、光触媒微粒子も、中空シリカ微粒子と同様に、内部を中空化することによって、見掛けの屈折率を小さくすることができるものである。

【0068】また反射防止フィルムAには、電磁波シールド性や帯電防止性が要求される場合には、プラスチックフィルム基材1と反射防止層3との間に、導電性金属微粒子を含有する層、あるいは導電性金属酸化物微粒子を有する層を形成することができる。導電性金属微粒子や導電性金属酸化物微粒子としては特に制限されるものではなく、従来から周知の任意のものを用いることができる。

【0069】さらに反射防止フィルムAには、プラスチックフィルム基材1の反射防止層3を設けた側と反対側の表面、つまりプラスチックフィルム基材1の裏面に粘着剤を塗布して粘着剤層6を設けることができる。粘着剤としては従来から周知のものを用いることができるが、例えば酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラル、ポリアクリレートなどの高分子ベースに粘着付与剤としてロジン誘導体、クマロン樹脂、テルペン樹脂などを混合したものを用いることができる。粘着剤層6の背面側には図1(c)のように剥離フィルム10が張っており、この剥離フィルム10を剥がした状態で使用するものである。このように反射防止フィルムAの背面側に粘着層6を設けることによって、ディスプレイの任意の部位に反射防止フィルムAを貼り付けて使用することができるものである。勿論、粘着層6を設けずに反射防止フィルムAを使用することも可能であり、例えばタッチパネルに反射防止フィルムAを使用する場合には、反射防止フィルムAの背面に透明電極を形成することができる。

【0070】上記のようにして作製される本発明の反射防止フィルムAは、ブラウン管(CRT)、蛍光表示管(FIP)、プラズマディスプレイ(PDP)、液晶ディスプレイ(LCD)、有機ELディスプレイ等の画像表示ディスプレイ7の最表面に貼り付けて使用されるものである。この場合、図2(a)に示すように、画像表示ディスプレイ7の表示面8の表面に直接、反射防止フィルムAを貼り付けて使用することができる。また図2(b)に示すように、画像表示ディスプレイ7の前面側に保護用の前面板9が配置されているときには、前面板9に反射防止フィルムAを貼り付けて使用することが

きる。前面板9に反射防止フィルムAを貼り付けて使用する場合、前面板9の片側の表面に貼り付けるようにしても、両面に貼り付けるようにしても、いずれでもよい。

#### 【0071】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、特に断らない限り、「部」はすべて「重量部」を、「%」は、後述する全光線透過率、反射率及びヘーズ率を除き、すべて「重量%」を表す。また、分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により、測定機種として東ソー(株)のHLC8020を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。

【0072】(コーティング材組成物の調製例1)テトラメトキシシラン121、6部とメチルトリメトキシシラン24、3部に、メタノール420、5部を加え、さらに水16、8部及び0.01Nの塩酸16、8部(「H<sub>2</sub>O」/「OR」=0.5)を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を800に調整することにより、シリコーンレジン(A)を得た。

【0073】ここで、このシリコーンレジン(A)を、アルカリ洗浄しておいた石英ガラス(厚み0.7mm)の片面にスピンコーターによって塗布し、膜厚が約100nmの被膜を形成した後、100℃で焼成することによって硬化被膜を得た。そしてこの硬化被膜の水接触角を協和界面化学社製「CA-W150」で測定した結果、30°であった。

【0074】次に、このシリコーンレジン(A)溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(A)を調製した。

【0075】(コーティング材組成物の調製例2)テトラメトキシシラン152部にメタノール412部を加え、さらに水18部及び0.01Nの塩酸18部(「H<sub>2</sub>O」/「OR」=0.5)を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整することにより、シリコーンレジン(B)を得た。このシリコーンレジン(B)について硬化被膜の水接触角を調製例1と同様にして測定した結果、8°であった。

【0076】次に、このシリコーンレジン(B)溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業

製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(B)を調製した。

【0077】(コーティング材組成物の調製例3)テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、さらに水18部及び0.01Nの塩酸18部(「H<sub>2</sub>O」/「OR」=0.5)を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を850に調整することにより、シリコーンレジン(C)を得た。このシリコーンレジン(C)について硬化被膜の水接触角を調製例1と同様にして測定した結果、9°であった。

【0078】次に、このシリコーンレジン(C)溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(C)を調製した。

【0079】(コーティング材組成物の調製例4)テトラメトキシシラン152部にメタノール306部を加え、さらに水126部及び0.01Nの塩酸18部(「H<sub>2</sub>O」/「OR」=2.0)を混合し、これをディスペーを用いてよく混合した。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌して、重量平均分子量を3500に調整することにより、シリコーンレジン(D)を得た。このシリコーンレジン(D)について硬化被膜の水接触角を調製例1と同様にして測定した結果、4°であった。

【0080】次に、このシリコーンレジン(D)溶液に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/シリコーンレジン(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(D)を調製した。

【0081】(コーティング材組成物の調製例5)上記調製例4において、有機ジルコニウム成分としてZr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)を用い、これをコーティング材組成物(D)に全固形分に対して1%添加することによって、コーティング材組成物(E)を得た。

【0082】(コーティング材組成物の調製例6)上記調製例4において、Ti-N結合を有する可視光応答光触媒酸化チタン微粒子(平均粒子径20nm)を、コー

ティング材組成物(D)に全固形分に対して3%添加することによって、コーティング材組成物(F)を得た。

【0083】(コーティング材組成物の比較調製例1)調製例2において、中空シリカ微粒子の代わりに、外殻の内部に空洞が形成されていないシリカ微粒子としてシリカメタノールゾル(日産化学工業社製「MA-S-T」:平均粒子径10~20nm)を用いるようにした外は、調製例2と同様にしてコーティング材組成物(G)を調製した。

【0084】(コーティング材組成物の比較調製例2)市販のアクリル樹脂(日立化成社製「ヒタロイド1007」)に、中空シリカ微粒子成分として中空シリカIPA(イソプロパノール)分散ゾル(固形分20%、平均一次粒子径約60nm、外殻厚み約15nm:触媒化成工業製)を用い、中空シリカ微粒子/アクリル樹脂(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20となるように添加し、さらに全固形分が3%になるようにメタノールで希釈することによって、コーティング材組成物(H)を調製した。

【0085】(実施例1~6、比較例1~2)厚み175μmのPETフィルムの上にシリコーン系UV硬化コーティング材(GE・東芝シリコーン社製「UVHC8556」)をバーコーターで塗布した後、120℃で3分間熱処理し、さらにUV照射することによって膜厚3μmのハードコート層を形成した。このように形成したハードコート層に後述のスチールウールを用いた機械的強度試験を行なうと、傷が付かないことを確認した。

【0086】次にこのハードコート層の表面にコロナ放電処理をした後、上記の調整例1~6及び比較調製例1~2で得たコーティング材組成物(A)~(H)をハードコート層の上に塗布し、120℃で30分間熱処理して膜厚100nmの硬化被膜層を形成することによって、反射防止PETフィルムを得た。

【0087】このようにして得られた反射防止フィルムについて、次の試験方法で全光線透過率、反射率、ヘーズ率、屈折率及、機械的強度、指紋分解性を測定し、性能を評価した。

【0088】(全光線透過率)分光光度計(日立製作所製「U-3400」)で波長550nmの全光線透過率を測定した。

【0089】(反射率)硬化被膜を形成した反射防止フィルムの裏面(下面)をサンドペーパーで粗し、この面に黒色艶消しラッカー塗料を塗布して乾燥した後、分光光度計(日立製作所製「U-3400」)で波長550nmの反射率を測定した。

【0090】(ヘーズ率)ヘーズメータ(日本電色工業製「NDH2000」)で測定した。

【0091】(屈折率)走査型電子顕微鏡で反射防止フィルムの破断面を観察し、硬化被膜の膜厚を測定した後、エリブソメーター(ULVAC製「EMS-1」)

で屈折率を導出した。

【0092】（機械的強度）硬化被膜の表面に、スチールワール#0000を100g荷重で10往復（速度1cm/sec）摺動させ、硬化被膜に発生するキズ発生レベルで機械的強度を判定した。そして、A：キズが発生しない、B：キズがわずかに発生する、C：キズが発生する、D：キズが多数発生する（白化あるいは剥離）、と評価した。

【0093】（指紋分解性）硬化被膜の表面に指紋成分であるオレイン酸を0.2cc滴下し、18ワットの白\*10

\* 色蛍光灯を距離30cmの条件で光照射し、48時間後の水に対する接触角が照射前に較べて低くなっているかどうかで分解性を判定し、A：計測不能、B：10°以下、C：10～20°、D：20°以上、と評価した。

【0094】上記の各試験結果を表1に示す。尚、硬化被膜を形成する前のハードコート層付きのPETフィルムの全光線透過率は90%、視感反射率は5.5%、ヘイズ率は0.5であった。

【0095】

【表1】

	コーティング材組成物	全光線透過率(%)	反射率(%)	ヘイズ率(%)	屈折率	機械的強度	指紋分解性
実施例1	(A)	94.1	1.0	0.6	1.31	B	D
実施例2	(B)	94.5	0.8	0.7	1.29	A	D
実施例3	(C)	94.5	0.8	0.7	1.29	B	D
実施例4	(D)	94.8	0.5	0.6	1.26	B	D
実施例5	(E)	94.4	0.9	0.6	1.30	A	D
実施例6	(F)	94.1	0.9	0.8	1.31	A	B
比較例1	(G)	91.4	2.4	0.6	1.47	A	D
比較例2	(H)	94.0	1.5	0.6	1.34	D	D

【0096】表1にみられるように、各実施例の反射防止フィルムは、比較例1と比較して反射防止性能に優れ、比較例2と比較して機械的強度及び反射防止性能に優れるものであった。

【0097】また、マトリクス材料としてテトラメトキシシランのみを用いた実施例2は、3官能シリコーンレジンを含わせて用いた実施例1と比較して、機械的強度に優れた硬化被膜層が得られることが確認される。

【0098】またマトリクス材料としてテトラメトキシシランのみを用いた実施例2は、テトラエトキシシランのみを用いた実施例3と比較して、機械的強度に優れた硬化被膜層が得られることが確認される。

【0099】またマトリクス材料としてテトラメトキシシランのみを用いて平均分子量を200～2000の範囲内に調製した実施例2は、平均分子量が3500の実施例4と比較して、機械的強度に優れた硬化被膜層が得られることが確認される。

【0100】また、有機Zrを添加した実施例5のものは、添加していない実施例4と比較して、硬化被膜の機械的強度が優れているものであった。

【0101】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に係る反射防止フィルムは、プラスチックフィルム基材の表面に、加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなるシリコーンレジンと、平均粒子径が5nm～2μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング材組成物の硬化被膜層を備えているので、このシリコーンレジンと中空シリカ微粒子とからなる硬化被膜層は低い屈折率を有するものであり、単層の硬化被膜層から形成され

る反射防止層で高い反射防止性能を有する反射防止フィルムを得ることができるものである。

【0102】また請求項2の発明は、請求項1において、プラスチックフィルム基材の表面と上記コーティング材組成物の硬化被膜層との間に、プラスチックフィルム基材より硬度の高いハードコート層を備えているので、反射防止フィルムに傷が付くことをハードコート層で防ぐことができるものである。

【0103】また請求項3の発明は、請求項1又は2において、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の表面に、撥水・撥油性を有する防汚層を備えているので、反射防止フィルムに指紋などで汚れが付くことを防汚層で防ぐことができるものである。

【0104】また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、プラスチックフィルム基材の上記コーティング材組成物の硬化被膜層を設けた面と反対側の表面に、粘着剤層を備えているので、反射防止フィルムを画像表示ディスプレイの任意の部位に粘着材層で貼って使用することができるものである。

【0105】また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物の硬化被膜層の層厚みが、0.05～0.2μmであるので、硬化被膜層による光反射防止性能を高く得ることができるものである。

【0106】また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンが、SiX<sub>4</sub>（Xは加水分解置換基）で表される4官能加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び／又は加水分解物からなる4官能シリコーンレジンであるので、機械的強度が高い硬化被膜層を形成するこ



とができるものである。

【0107】また請求項7の発明は、請求項6において、 $\text{SiX}_4$ で表される4官能加水分解性オルガノシランが、 $\text{X}=\text{OCH}_3$ のテトラメトキシシランであるので、機械的強度が高い硬化被膜層を形成することができるものである。

【0108】また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、これを石英ガラス基材の表面に膜厚100nmとなるように塗装し100℃で焼成して得られた硬化被膜の表面水滴接触角が10°以下となるものをを用いるようにしたので、硬化被膜を低温で処理しても未反応の加水分解置換基が残留せず、屈折率が低い硬化被膜層を得ることができるものである。

【0109】また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、重量平均分子量が200~2000の範囲であるものをを用いるようにしたので、硬化被膜層の屈折率を低下させるために中空シリカ微粒子の割合を増加させてシリコーンレジンの割合が減少しても、硬化被膜層の機械的強度を十分に確保することができるものである。

【0110】また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、上記コーティング材組成物のシリコーンレジンとして、 $\text{SiX}_4$  ( $\text{X}=\text{OR}$ 、Rは1価の炭化水素基)で表される4官能オルガノアルコキシシランをモル比  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{OR}]$  が1.0以上となる水存在下で、かつ酸又はアルカリ触媒存在下で加水分解反応して得られた部分加水分解物及び/又は加水分解物を用いるようにしたので、シリコーンレジン中の未反応の加水分解置換基を減少させることができ、低屈折率の硬

化被膜層を形成することができるものである。

【0111】本発明の請求項11に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの表示面の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムを貼り付けたものであり、周囲の光の反射を反射防止フィルムで防止して、鮮明な画像表示を行なうことができるものである。

【0112】また本発明の請求項12に係るディスプレイ装置は、画像表示ディスプレイの前面側に配置された前面板の少なくとも片側の表面に、上記請求項1乃至10のいずれかに記載の反射防止フィルムを貼り付けたものであり、周囲の光の反射を反射防止フィルムで防止して、鮮明な画像表示を行なうことができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る反射防止フィルムを示すものであり、(a)、(b)、(c)はそれぞれ実施の形態の一例を示す概略図である。

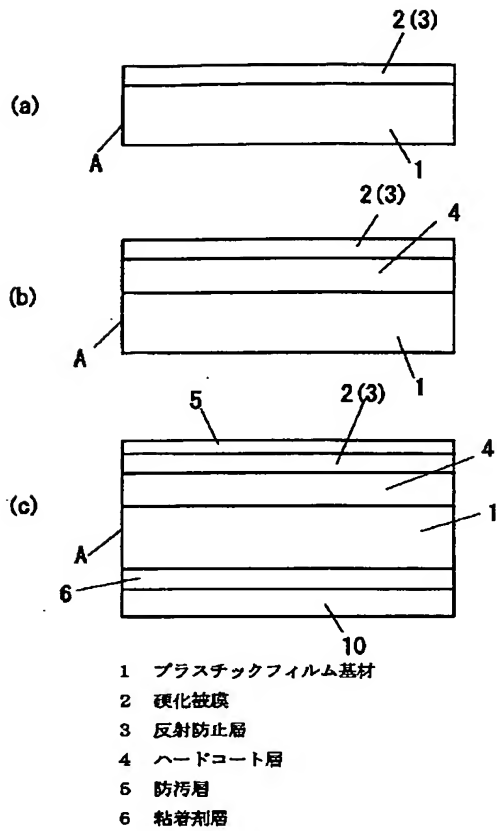
【図2】本発明に係るディスプレイ装置を示すものであり、(a)、(b)はそれぞれ実施の形態の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

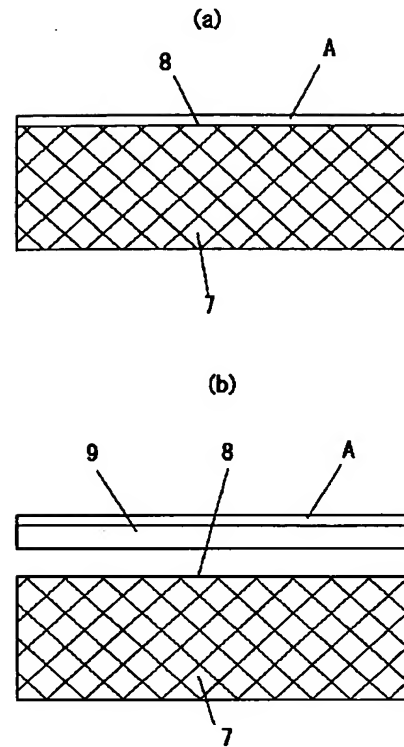
- 1 プラスチックフィルム基材
- 2 硬化被膜
- 3 反射防止層
- 4 ハードコート層
- 5 防汚層
- 6 粘着剤層
- 7 画像表示ディスプレイ
- 8 表示面
- 9 前面板



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 9 D 183/02

C 0 9 D 183/04

183/04

C 0 9 J 7/02

Z

C 0 9 J 7/02

G 0 2 B 1/10

A

(72) 発明者 館林 徹

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

F ターム(参考) 2K009 AA04 AA15 BB11 BB15 CC03  
CC09 CC26 CC42 EE05  
4F100 AA20B AA20H AG00A AH06B  
AK01A AK42 AK52B AK79B  
AL05B AT00A BA02 BA03  
BA04 BA07 BA10A BA10B  
BA10D DE04B EH46 EH462  
EJ42 EJ422 EJ55 EJ552  
GB41 JB05D JB06D JB12B  
JK12C JL06D JM01B JM02C  
JN06 YY00B  
4J004 AA06 AA08 AA09 AA10 AB01  
CA07 CC02 CC03 CD06 FA10  
4J038 DL021 DL031 HA446 KA20  
KA21 MA14 NA19 PA19 PB08  
PC03 PC08